

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 57/05

C07C 51/21

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98123609.X

[43]公开日 1999 年 5 月 5 日

[11]公开号 CN 1215718A

[22]申请日 98.10.27 [21]申请号 98123609.X

[30]优先权

[32]97.10.27 [33]JP [31]293756/97

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 谷本道雄 上川和之 川尻达也

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 丙烯酸的生产方法

[57]摘要

本发明提供了通过使用单固定床壳管式热交换器型反应器的两阶段催化氧化,由丙烯高效生产丙烯酸的方法。该方法包括用隔板将该反应器的壳体空间分成上部空间和下部空间,允许载热体在每一空间基本相互独立地循环,并在特定条件下进行气相氧化反应。该特定条件包括在每一反应管下部设置第一阶段催化层,在其上部设置第二阶段催化层,在两者中间设置惰性物质层,且使得惰性物质层的空隙比为 40—99.5%。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种丙烯酸的生产方法，使用一固定床壳管式热交换器型反应器，其包括一壳体和壳体内部竖直安装的大量反应管，该壳体空间用隔板分成上下空间两个部分，该两空间的每一个被设计成允许载热体基本相互独立地循环，每一个反应管装有第一阶段催化剂层，该催化剂适于由丙烯氧化主要生产丙烯醛，和第二阶段催化剂层，该催化剂适于由丙烯醛氧化生产丙烯酸；并包括用第一阶段催化剂在气相下氧化丙烯以主要形成丙烯醛，接着用第二阶段催化剂在气相下氧化丙烯醛以生产丙烯酸；该方法的特征在于该气相氧化反应在下面条件下进行：

(1) 在每一反应管的下部，即位于壳体中下面空间内的每一反应管的部分，设置装有第一阶段催化剂的第一阶段催化剂层，在每一反应管的上部，即位于壳体中上面空间内的每一反应管的部分，设置装有第二阶段催化剂的第二阶段催化剂层，装有惰性物质的惰性物质层设置于第一阶段催化剂层和第二阶段催化剂层之间；

(2) 该惰性物质层的空隙比介于 40 ~ 99.5 %；

(3) 该惰性物质层具有足够的长度以便将从第一阶段催化剂层出来的反应气体冷却到适于导入第二阶段催化剂层的温度，且位于的位置使得第一阶段催化剂层上端的催化剂和第二阶段催化剂层下端的催化剂基本不受隔板的热影响，和

(4) 含有丙烯的起始气态物质由反应管的下部导入，反应气体以上流流过反应管。

2. 权利要求 1 的方法，其中载热体在两空间的至少下部空间上流。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中从隔板到惰性物质层底端的长度为至少 30 mm，惰性物质层的长度足以将经过惰性物质层进入第二阶段催化剂层的反应气体冷却到不高于进入上部空间的载热体入口温度的 15℃。

说明书

丙烯酸的生产方法

5 本发明涉及丙烯酸的生产方法。本发明更特别涉及仅使用一个固定床壳管式热交换器型反应器，由丙烯高效生产丙烯酸的方法。

通过丙烯的两阶段气态催化氧化生产丙烯酸的方法早已广泛地应用于工业实践。该方法使用装有适于将丙烯气态氧化成丙烯醛的第一阶段催化剂的第一阶段反应器，和装有适于将丙烯醛气态氧化成丙烯酸的第二阶段催化剂的第二阶段反应器，该方法包括加入主要含有
10 丙烯醛的反应气体，从第一阶段反应器中出来进入第二阶段反应器，并在第二阶段反应器中进一步氧化该丙烯醛以生产丙烯酸。至今已经提出了大量的催化剂适于作为该第一阶段催化剂和第二阶段催化剂。

然而，应该可能仅使用一个反应器代替使用上述的两个反应器，
15 实现相同的两阶段催化氧化方法以由丙烯高效生产丙烯酸，这样许多反应器和附属设备和装置可以明显地减少，导致生产成本的明显降低和明显的经济利益。仅使用一个反应器由丙烯生产丙烯酸的此两阶段催化氧化方法也已提出过了。

例如日本专利公开 21966/1979 A 特别是其实施例 5 中，描述了
20 仅使用一个壳管式热交换器型反应器通过两阶段催化氧化由丙烯生产丙烯酸的方法，其中每个反应管装有第一阶段催化剂和第二阶段催化剂。在该方法中，反应器中每个反应管首先装有第二阶段催化剂，形成第二阶段催化剂层，然后装上刚铝石以冷却反应气体从而在该第二阶段催化剂层上形成刚铝石层，最后装上第一阶段催化剂以在刚铝石层上形成第一阶段催化剂层。通过由顶部到底部将含有丙烯的起始
25 气体导入如此装填的反应管中，进行两阶段催化氧化。

日本专利公开 73674/1995 B1 公开了在由丙烯生产丙烯酸的方法中，壳体空间装有隔板的多管反应器的使用，但是该公开没有描述更特别的内容。

30 根据我们的研究，发现按照上面专利公开 21966/1979 中描述的方法在由丙烯工业生产丙烯酸前仍然存在需要解决的问题。问题是由将具有不同活性机理的两种氧化催化剂加入到同一个反应器中引起

的。尤其是，反应管容易被向下游方向滴落的催化剂组分堵塞，这是由装在反应气体上游侧的第一阶段催化剂中产生并被反应气体流携带（例如，当含钼氧化催化剂被用作第一阶段催化剂时，钼组分由催化剂提纯），此高沸点物质作为副产的对苯二甲酸等。堵塞增加了压降。

因此，本发明的目的是解决上述通用方法中的问题，并提供通过仅使用一个反应器的两阶段催化氧化反应由丙烯高效生产丙烯酸的方法。

我们已经发现通过使用固定床壳管式热交换器型反应器的两阶段催化氧化由丙烯生产丙烯酸的方法，可以实现上述目的，该反应器包括一壳体和壳体内部竖直安装的大量反应管，该壳体空间用隔板分成上下空间两个部分，该两空间的每一个被设计成允许载热体相互独立地循环，每一个反应管装有第一阶段催化剂层和第二阶段催化剂层；该方法的特征在于在每一个反应管的第一阶段催化剂层和第二阶段催化剂层之间装有惰性物质层，该惰性物质层具有特定范围的空隙比并满足下面条件：其长度足以将由第一阶段催化剂层出来的反应气体冷却到适于导入第二阶段催化剂层的温度，并且安装的位置使得第一阶段催化剂层上端的催化剂和第二阶段催化剂层下端的催化剂不受隔板的热影响。

因此，本发明提供了一种丙烯酸的生产方法，使用固定床壳管式热交换器型反应器，其包括一壳体和壳体内部竖直安装的大量反应管，该壳体空间用隔板分成上下空间两个部分，该两空间的每一个被设计成允许载热体基本相互独立地循环，每一个反应管装有第一阶段催化剂层，该催化剂适于由丙烯氧化主要生产丙烯醛，和第二阶段催化剂层，该催化剂适于由丙烯醛氧化生产丙烯酸；且该方法包括用第一阶段催化剂气相下氧化丙烯以主要形成丙烯醛，接着用第二阶段催化剂气相下氧化丙烯醛以生产丙烯酸；该方法的特征在于该气相氧化反应在下面条件下进行：

(1) 在每一反应管的下部，即位于壳体中下面空间内的每一反应管的部分，设置装有第一阶段催化剂的第一阶段催化剂层，在每一反应管的上部，即位于壳体中上面空间内的每一反应管的部分，设置装有第二阶段催化剂的第二阶段催化剂层，装有惰性物质的惰性物质层

装于第一阶段催化剂层和第二阶段催化剂层之间；

(2) 该惰性物质层的空隙比介于 40 ~ 99.5 %；

(3) 该惰性物质层具有长度足以将从第一阶段催化剂层出来的反应气体冷却到适于导入第二阶段催化剂层的温度，且位于的位置使得
5 第一阶段催化剂层上端的催化剂和第二阶段催化剂层下端的催化剂基本不受隔板的热影响，和

(4) 含有丙烯的起始气态物质由反应管的下部导入，反应气体以上流流过反应管。

下文参阅附图具体地解释本发明。

10 图 1 作为例子图示了上述日本专利公开 21966/1979 A 中公开的公知固定床壳管式热交换器型反应器，其中为了方便起见仅用许多反应管中的一个表示其余反应管。由图 1 可以看到，反应器中壳体空间被隔板 11 分成上下两个空间；在每一反应管 12 的上部（即定位在壳体上部空间内的每一反应管的部分）设置第一阶段催化剂层 13；在每
15 一反应管 12 的下部（即定位在壳体下部空间内的每一反应管的部分）设置第二阶段催化剂层 14；且在该第一阶段催化剂层 13 和第二阶段催化剂层 14 之间设置刚铝石层 15。起始气体 16 由反应器顶部导入，反应气体 17 由反应器底部排出。

图 2 图示了用于本发明的固定床壳管式热交换器型反应器的例子，其中为了方便起见仅用许多反应管中的一个表示其余反应管。由
20 图 2 可以看到，该固定床壳管式热交换器型反应器中壳体空间被隔板 21 分成上下两个空间，载热体 28 可以基本相互独立地在上下两空间循环。在每一反应管 22 中设置装有第一阶段催化剂的第一阶段催化剂层 23，在该第一阶段催化剂层 23 上，设置装有惰性物质的惰性物
25 质层 25，而在该惰性物质层 25 上，设置装有第二阶段催化剂的第二阶段催化剂层 24。同时该第一阶段催化剂层 23、惰性物质层 25，同样惰性物质层 25 和第二阶段催化剂层 24 通常直接接触，如果需要诸如一片铁丝网的部件可以放在这些层间。起始气体 26 由反应器底部导入，反应气体 27 由反应器顶部排出。

30 如此结构的固定床壳管式热交换器型反应器本身是公知的（参阅日本专利公开 21966/79 A）。在本发明中，通过焊接或类似方式隔板 21 可以直接固定在那些反应管 22 上。而为了阻止隔板 21 或反应管

22 发生热变形，优选在板 21 和管 22 之间设置足够的间隙，范围使得载热体在上下两个空间基本独立的循环。具体地，可推荐的是在板 21 和管 22 之间设置间隙约 0.2~5 mm。此外，通过焊接或类似方式隔板 21 可以直接固定在反应器的内壁上，可以通过柱形加固板将其固定在内壁上(参阅日本专利公开 73674/1995 B1)。

在固定床壳管式热交换器型反应器中，载热体可以基本相互独立地在两空间循环，这使得相应于各自空间的反应管中催化剂层的温度(即在位于下部空间内的反应管部分中装有的第一阶段催化剂层 23 的温度和在位于上部空间内的反应管部分中装有的第二阶段催化剂层 24 的温度)容易控制在每一催化剂合适的温度范围，以显示其相互独立的各自氧化功能。

用于本发明第一阶段的催化剂没有特别的限制，可以使用惯用于含有丙烯的起始气体的气相氧化以生产主要为丙烯醛的任何氧化催化剂。同样地，对于第二阶段催化剂没有特别的限制，可以使用惯用于主要含有丙烯醛的反应气体的气相氧化以生产丙烯酸的任何氧化催化剂。那些催化剂的具体例子如下。

作为第一阶段催化剂，例如由下式表示的那些：

可以指定 $Mo_a Bi_b Fe_c A_d B_e C_f D_g O_x$ (其中 Mo 表示钼，Bi 表示铋，Fe 表示铁，A 是至少一种选自于钴和镍的元素，B 表示至少一种选自于碱金属、碱土金属和铯的元素，C 表示至少一种选自于钨、硅、铝、锆和钛的元素，D 表示至少一种选自于磷、碲、锑、锡、铈、铅、铌、锰、砷和锌的元素，O 表示氧；且 a、b、c、d、e、f、g 和 x 表示 Mo、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 相应的原子比，其中当 a 是 12 时，b 是 0.1-10，c 是 0.1-20，d 是 2-20，e 是 0.001-10，f 是 0-30，g 是 0-4，x 是由每一元素的氧化态确定的数值)。

作为第二阶段催化剂，例如由下式表示的那些：

可以指定 $Mo_a V_b W_c A_d B_e C_f D_g O_x$ (其中 Mo 表示钼，V 表示钒，W 表示钨，A 表示至少一种选自于锑、铋、铬、铌、磷、铅、锌和锡的元素，B 表示至少一种选自于铜和铁的元素，C 表示至少一种选自于碱金属、碱土金属和铯的元素，D 表示至少一种选自于硅、铝、钛、锆、钇、锆和铈的元素，O 表示氧；且 a、b、c、d、e、f、g 和 x 表示 Mo、V、W、A、B、C、D 和 O 相应的原子比，其中当 a 是 12 时，b

是 2-14, c 是 0-12, d 是 0-5, e 是 0.01-6, f 是 0-5, g 是 0-10, x 是由每一元素的氧化态确定的数值)。

另外, 那些第一阶段催化剂和第二阶段催化剂构成的第一阶段催化剂层和第二阶段催化剂层各自未必是单个的催化剂。例如, 不同活性水平的多于一个的第一阶段催化剂可以按照它们的活性水平的顺序加入以形成第一阶段催化剂层; 或部分催化剂可以掺入惰性载体或类似物以沿着催化剂层的纵向方向改变活性水平(气体流动的方向)。这同样也适用于第二阶段催化剂。

第一阶段催化剂层 23 的优选温度通常范围是 300-380℃, 第二阶段催化剂层 24 的通常范围是 250-350℃。第一阶段催化剂层 23 和第二阶段催化剂层 24 间的温度差别范围是 10-110℃, 优选 30-80℃。应该说明的是本发明第一阶段催化剂层 23 的温度和第二阶段催化剂层 24 的温度基本相对应于对应各自层的壳体空间(即下部空间和上部空间)入口处载热体 28 的温度。

因此, 载热体 28 进入两壳体空间的入口温度的确定相应于设定在上面特定范围内的第一阶段和第二阶段催化剂层 23 和 24 的各自温度。

可以使用惰性物质以形成在第一阶段催化剂层 23 和第二阶段催化剂层 24 间设置的惰性物质层 25, 具有本发明中说明的范围内的空隙比的那些, 都是对于由第一阶段催化剂层出来的含有丙烯醛的反应气体基本惰性的, 且能够将该反应气体冷却到适于在第二阶段催化剂层反应的温度水平。

对此类惰性物质的形状没有严格要求, 只要反应管能够装入或容纳。例如, 其可以是粒状的, 例如腊希环, 球状的, 圆柱形的, 环形的或可以以块状物、杆、板或铁丝网的形式。其中, 腊希环是通用的。当使用粒状或块状惰性物质时, 它们的大小未必是均匀的。优选地, 使用其中各个颗粒最大直径小于反应管内径且大于该内径 1/10 的那些。当使用杆形惰性物质时, 两个或多个此类颗粒可以成束使用。板状物质可以适当地弯曲或按设计提供使用。

因此本发明的惰性物质层包括, 除了由加入的粒状或块状惰性物质形成的此类层外, 还有通过在反应管中装填或放入杆形或板状惰性物质形成的那些。例如, 另外对于放入可弯曲或可折合的片形惰性物

质，有必要提供一种适于在其上固定第二阶段催化剂层的方法，例如铁丝网。惰性物质的材料也没有严格要求，典型例子包括 α -氧化铝、刚铝石、暗霞响岩、金刚砂、不锈钢、碳化硅、滑石、瓷、铁和各种陶瓷。

- 5 然而惰性物质构成的惰性物质层例如粒状惰性物质在整个惰性物质层上均匀地填充并不总是必需的，优选基本均匀地填充在整个惰性物质上以有效冷却反应气体。这一观点也适用于具有不同于粒状形状的惰性物质。

10 惰性物质层的作用和功能之一是将由第一阶段催化剂层出来的含有丙烯醛的反应气体骤冷，以将反应气体温度降低到适于在第二阶段催化剂层中进行氧化反应的范围。为此目的，惰性物质层需要具有足以显示该作用和功能长度。而且，当第一阶段和第二阶段催化剂通过反应管壁与隔板直接接触时，在由隔板的热传导影响下它们的性能降低。惰性物质层的定位因而必须确定以阻止如此的性能降低。

- 15 因此，本发明的惰性物质层必须具有足够的长度以将来自于第一阶段催化剂层的反应气体冷却到适于导入第二阶段催化剂层的温度水平，必须在这样一个位置安置使得基本阻止隔板的热影响对第一阶段催化剂层上端的催化剂（即与惰性物质层下端相邻的催化剂）和第二阶段催化剂层下端的催化剂（即与惰性物质层上端相邻的催化剂）
20 的作用。

尤其是，优选隔板到惰性物质层下端的长度为至少 30 mm，且惰性物质层的长度足以将由惰性物质层进入第二阶段催化剂层的反应气体（即第二阶段催化剂层入口处的反应气体）冷却到不高于上部空间中载热体的入口温度的 15℃。

- 25 通常隔板和惰性物质层上端间的距离范围是 200-700 mm，优选 250-600 mm，隔板和惰性物质层下端间的距离范围是 30-300 mm，优选 50-200 mm。

惰性物质层的其它作用和功能是在反应气体由第一阶段反应区通过过程中阻止压降的增加，这是由反应气体中含有的杂质堵塞反应
30 管引起的，例如由第一阶段催化剂升华的钼组分和副产的高沸点物质例如对苯二甲酸；也阻止这些杂质直接进入第二阶段催化剂层而降低后者的催化性能。当惰性物质的空隙比降低时，这些作用和功能增强

了。然而过低的空隙比增加了压降并且是不需要的。

因此，根据本发明，惰性物质层的空隙比设定在 40-99.5%，优选 45-99%。此处使用的术语“孔隙比”由下式定义。

$$\text{空隙比} = \frac{(\text{惰性物质层的体积}) - (\text{惰性物质的真实体积})}{(\text{惰性物质层的体积})} \times 100(\%)$$

5 另外此处使用的术语“真实体积”以环举例来说表示不包括其中心空间的固体体积。

当空隙比小于 40% 时，压降增加。而当其高于 99.5% 时，截留杂质的功能和冷却反应气体的功能都降低而导致不希望的结果。

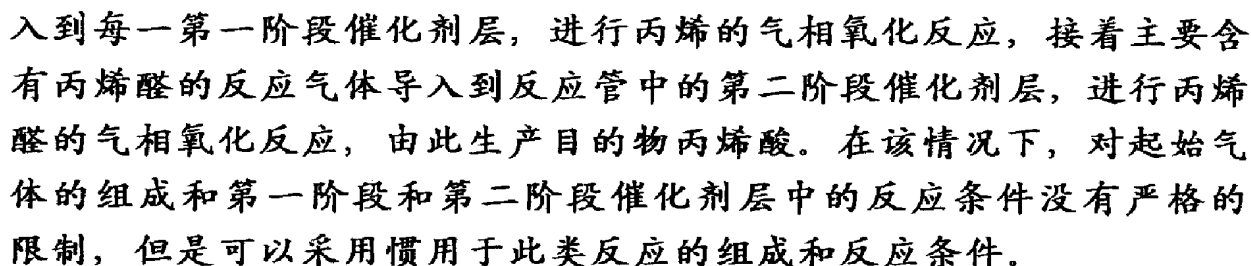
10 根据本发明，含有丙烯的气态起始物质由每一反应管下部导入，反应气体以上流流过。由此与由反应管上部导入含有丙烯的起始气体且反应气体以下流流过的公知方法相比，其可能降低例如由第一阶段催化剂升华的钼组分和高沸点物质例如对苯二甲酸的污染，且第二阶段催化剂性能的最终降低和由反应管堵塞引起的压降的增加可以降低。

15 根据本发明，或是在两壳体空间的单独下部空间或是在上下两空间，载热体优选由底部向上流动。为了提供上流的载热体，载热体的入口设置在该空间或两空间的较低部位，且出口在空间或两空间的较高部位，热载体用安装在反应器外部的载热体循环装置加以循环。载热体在至少本发明的下部壳体空间中向上流动，因为当载热体在下部壳体空间中向下流动时，在接近反应管的下部空间的上端区域形成没有载热体的空间，引起反应管内表面处相应于此的温度下降，导致基本过冷部分的出现，引起诸如反应管堵塞并接着压降增加的问题。

20 对载热体入口的数量没有严格要求，可以是一个或多于一个，且可由各自需要任意确定。同样地，入口位置可以适当地确定，只要阻止没有载热体的空间的形成和固定载热体的上流或下流。

25 根据本发明的该“载热体入口温度”表示就下部壳体空间而论，流经定位在该空间最低端的入口的载热体温度，因为载热体的流动限于向上方向。就上部空间而论，它表示流经当载热体形成上流时定位于该空间最低端和当载热体形成下流时最上端的入口的载热体温度。

30 如上所述，根据本发明，含有丙烯的起始气体由反应管的底部导



根据本发明，丙烯酸可以仅使用一个反应器，通过两阶段催化氧化方法由丙烯高效生产。因此，与使用两个反应器进行两阶段催化氧化的惯用方法相比较，例如管和热交换器的装置对于工业效益变得多余。

根据本发明，诸如在反应管中心部分堵塞并且压降的增加的问题，可以通过供应上述惰性物质层得以解决。而且，因为来自于第一阶段催化剂层的、易于引起补充反应例如丙烯醛的自氧化的反应气体，可以在短时间内足以冷却到适于在第二阶段催化剂层反应的温度范围，本发明中可以有效地阻止补充反应。根据本发明，由于丙烯醛过度氧化的产率下降因而可以阻止，能够进行目的物丙烯酸的高产率生产。另外，本发明阻止在非常过度氧化下发生的失控反应，而且获得安全操作。

另外根据本发明，含有丙烯的起始气体由反应管的下部导入，反应气体以上流流过，由此由第一阶段催化剂层升华的钼组分或高沸点副产品例如对苯二甲酸等对第二阶段催化剂的污染可以阻止。因此，由于污染第二阶段催化剂的性能降低、反应管堵塞和压降的增加也可以降低。

另外根据本发明，载热体在下部壳体空间或在下部和上部壳体空间中向上流动，可以阻止没有载热体的空间的形成，使实现在第一阶段催化剂层的整个长度或第一阶段和第二阶段催化剂层的整个长度上基本均匀的温度控制。因此，诸如由于反应管中过冷区域的存在导致的丙烯酸产率降低的问题可得以解决。

下文参阅实施例将更加具体地解释本发明。

实施例 1

〔第一阶段催化剂〕

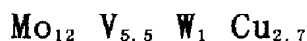
在加热和搅拌下，将 106.2 g 钼酸铵和 32.4 g 仲钨酸铵溶解于 150 ml 水中。分别地，将 70.0 g 硝酸钴溶解于 20 ml 蒸馏水中，24.3

g 硝酸铁溶解于 20 ml 蒸馏水中，29.2 g 硝酸铋溶解于 30 ml 蒸馏水中，其已经通过加入 6 ml 浓硝酸变成酸性。这三种硝酸盐溶液混合并滴加到第一个铵盐溶液中。接着，加入由将 24.4 g 含 20% 二氧化硅的硅溶胶和 0.202 g 氢氧化钾溶解于 15 ml 蒸馏水中形成的溶液。
5 然后在搅拌下加热获得的悬浮液以将水蒸出，将残余物成形并在 450℃ 煅烧 6 小时，同时空气通过体系以制备催化剂。该催化剂的金属组成如下，由原子比表示：



[第二阶段催化剂]

10 在加热和搅拌下，将 350 g 仲钨酸铵、106.3 g 偏钒酸铵和 44.6 g 仲钨酸铵溶解于 2500 ml 水中。分别地，在加热和搅拌下将 87.8 g 硝酸铜溶解于 750 ml 水中，向该溶液中加入 5.9 g 氧化亚铜。混合由此形成的两种液体并放置于热水浴上的瓷蒸发器中。向蒸发器中加入另外的 1000 ml 由 α -氧化铝制得的直径为 3-5 mm 的球状载体，在
15 搅拌下蒸发至干，然后在 400℃ 进行 6 小时的煅烧。于是获得载体上的催化剂。该催化剂的金属组成如下，由原子比表示：



[反应]

由总长 6,000 mm 和内径 25 mm 的不锈钢反应管组成的反应器，
20 并使用覆盖反应管的壳体。在距壳体底部 3000 mm 位置设置 50 mm 厚的隔板，将壳体空间分成上下两空间，载热体在上下两空间向上流动。

每一反应管按照所述顺序从底部到顶部都装有第一阶段催化剂、惰性物质和第二阶段催化剂，相应长度分别为 2,800 mm、700 mm
25 和 2,500 mm。该惰性物质是外径 8 mm 的不锈钢腊希环，且惰性物质层的空隙比是 98.5%。

由 6 vol. % 丙烯、60 vol. % 空气和 34 vol. % 蒸气组成的起始
气体由反应管的底端导入，并在下面条件(流速和催化剂层温度)下经历氧化反应。

30 <流速>

通过第一阶段催化剂层的空间速度(SV)设定为 1500h^{-1} 。

<催化剂层温度>

第一阶段催化剂层的温度(载热体进入下部空间的入口温度):
325℃.

第二阶段催化剂层的温度(载热体进入上部空间的入口温度):
260℃.

5 在起始阶段反应和 1,000 小时反应后的丙烯转化和丙烯酸产率以及第二阶段催化剂层入口处反应气体的温度列于表 1 中。

在没有任何问题的情况下, 反应稳定地持续超过 4,000 小时。起始阶段反应管的压降是 6,000 mm(水柱), 4,000 小时操作后是 6,200 mm, 仅增加 200 mm.

10 实施例 2

除了使用外径为 6 mm 的不锈钢腊希环作为惰性物质且惰性物质层的空隙比制成 85% 外, 重复实施例 1.

在起始阶段反应和 1,000 小时反应后的丙烯转化和丙烯酸产率以及第二阶段催化剂层入口处反应气体的温度列于表 1 中。

15 在没有任何问题的情况下, 反应稳定地持续超过 4,000 小时。起始阶段反应管的压降是 6,050 mm(水柱), 4,000 小时反应后是 6,300 mm, 仅增加 250 mm.

实施例 3

20 除了使用外径为 8 mm 的瓷珠作为惰性物质且惰性物质层的空隙比制成 45% 外, 重复实施例 1.

在起始阶段反应和 1,000 小时反应后的丙烯转化和丙烯酸产率以及第二阶段催化剂层入口处反应气体的温度列于表 1 中。

25 在没有任何问题的情况下, 反应稳定地持续超过 4,000 小时。起始阶段反应管的压降是 6,100 mm(水柱), 4,000 小时反应后是 6,700 mm.

实施例 4

除了惰性物质层的长度降低到 450 mm 外, 重复实施例 1.

在起始阶段反应和 1,000 小时反应后的丙烯转化和丙烯酸产率以及第二阶段催化剂层入口处反应气体的温度列于表 1 中。

30 反应稳定地持续超过 4,000 小时。

实施例 5

除了惰性物质层的长度降低到 500 mm 外, 重复实施例 1.

在起始阶段反应和 1,000 小时反应后的丙烯转化和丙烯酸产率以及第二阶段催化剂层入口处反应气体的温度列于表 1 中。

反应稳定地持续超过 4,000 小时。

比较例 1

- 5 除了使用外径为 4 mm 的瓷珠作为惰性物质且惰性物质层的空隙比制成 35% 外，重复实施例 1。然而，在起始阶段反应管压降为 6200 mm(水柱)，在 4000 小时反应后升到 8,000 mm，超过延长期的反应延伸变得困难。在反应终止后，检查反应管内部，辨别惰性物质层中结晶催化剂组分和固态沉淀物的累积，这是压降增加的原因。

10 比较例 2

在与实施例 1 中相同条件下进行反应，除了第一阶段催化剂层、惰性物质层和第二阶段催化剂层的长度相应地变为 3,000 mm、200 mm 和 2,800 mm。由于反应开始后即发生的第二阶段催化剂层中反常温度升高，因而反应行不通。

15 比较例 3

除了上部空间和下部空间中载热体的流动方向变成向下外，重复实施例 1。然而，在起始阶段反应管压降为 6,000 mm(水柱)，在 4000 小时反应后升到 7,800 mm。

表 1

	第二阶段催化剂层入口处的反应气体温度 (℃)	丙烯转化 (mol %)	丙烯酸产率 (mol %)
实施例 1	起始反应阶段 1000 小时后	97.0 96.8	89.5 89.7
实施例 2	起始反应阶段 1000 小时后	97.0 96.9	89.4 89.5
实施例 3	起始反应阶段 1000 小时后	97.0 97.0	89.5 89.3
实施例 4	起始反应阶段 1000 小时后	97.2 97.0	89.0 89.0
实施例 5	起始反应阶段 1000 小时后	97.0 96.9	89.3 89.4
比较例 1	起始反应阶段 1000 小时后	97.0 96.9	89.4 87.0
比较例 2	起始反应阶段 1000 小时后	反应不可行	
比较例 3	起始反应阶段 1000 小时后	96.8 95.5	88.2 86.5

说明书附图

